

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3211312 A1

⑯ Int. Cl. 3:
C08F2/50
G 03 C 1/68
G 03 F 7/26

P 32 11 312.9
26. 3. 82
21. 10. 82



⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

27.03.81 JP P46068-81 09.09.81 JP P143022-81

⑯ Erfinder:

Tanaka, Tosikiyo, Toyonaka, Osaka, JP; Katoh, Yoshio;
Imahashi, Satoshi; Kajima, Toshihiko; Uhara, Hisashi, Otsu,
Shiga, JP

⑯ Anmelder:

Toyo Boseki K.K., Osaka, JP

⑯ Vertreter:

Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dipl. Chem. Dr.;
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 8000 München;
Dannenberg, G., Dipl.-Ing.; Gudel, D., Dr.phil.; Schubert,
S., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 6000 Frankfurt

⑯ Photoempfindliche Harzzusammensetzung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine photoempfindliche Harzzusammensetzung, die
a) eine äthylenisch ungesättigte Verbindung, die zur Bildung einer hochmolekularen Verbindung additionspolymerisiert werden kann, wobei die Additionspolymerisation auf der Basis von freien Radikalen und durch Kettenwachstum initiiert wird;
b) ein 2-polycyclisches-Aryl-4,5-diphenylimidazolidimer, worin die polycyclische Arylgruppe wenigstens zwei aneinander kondensierte Benzolringe umfaßt und
c) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe: Dimedon, Indolesigsäure, N-Naphthylglycin, S-niederalkylthioglycolsäure, 4,4'-Bis(di(nieder)alkylamino)benzyl, p-Di(nieder)alkylaminobenzoeester, Leukocrystalviolet, Indoxylsäure, Rhodanin, 7-Di(nieder)alkylaminocumarin und Diarylthioharnstoff und deren Derivate, wobei das Molverhältnis der Komponenten b) und der Komponente c) zwischen 2 : 1 bis 1 : 5 beträgt,
(32 11 312)

DE 3211312 A1

BEST AVAILABLE COPY

DE 3211312 A1

26.03.82

3211312

Patentansprüche

- 5 1) Photoempfindliche Harzzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie folgende Komponenten umfaßt:
 - 10 (a) eine äthylenisch ungesättigte Verbindung, die zur Bildung einer hochmolekularen Verbindung additionspolymerisiert werden kann, wobei die Additionspolymerisation auf das Basis von freien Radikalen und durch Kettenwachstum initiiert wird,
 - 15 (b) ein 2-polycyclisches-Aryl-4,5-diphenylimidazolyl-dimer, worin die polycyclische Arylgruppe wenigstens zwei aneinander kondensierte Benzolringe umfaßt und
 - 20 (c) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe: Dimedon, Indolessigsäure, N-Naphthylglycin, S-Niederalkylthioglycolsäure, 4,4'-Bis(di(nieder)alkylamino)benzyl, p-Di(nieder)alkylaminobenzoeester, Leukocrystalviolet, Indoxylsäure, Rhodanin, 7-Di(nieder)alkylaminocumarin und Diarylthioharnstoff und deren Derivate,
- 25 wobei das Molverhältnis der Komponenten (b) und der Komponenten (c) zwischen 2 : 1 bis 1 : 5 beträgt.
- 30 2) Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als 2-polycyclisch-Aryl-4,5-diphenylimidazolyl-dimer ein 2-Naphthyl-4,5-diphenylimidazolyl-dimer, welches gegebenenfalls an der Naphthylgruppe ein oder mehrere Substituenten, vorzugsweise ein Halogenatom in Orthostellung der Naphthylgruppe trägt, verwendet wird.
- 35 3) Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein Bindemittel enthält.

26.03.82

3211312

PATENTANWÄLTE

DR. V. SCHMIED-KOWARZIK · DR. P. WEINHOLD · DR. P. BARZ · MÜNCHEN
DIPL-ING. G. DANNENBERG · DR. D. GUDEL · DIPL-ING. S. SCHUBERT · FRANKFURT

ZUGELASSENE VERTRETER BEIM EUROPÄISCHEN PATENTAMT

SIEGFRIEDSTRASSE 8 ·
8000 MÜNCHEN 40
TELEFON: (089) 335024 + 335025
TELEGRAMME: WIRPATENTE
TELEX: 5215679

Wd/Sh

Ref: 5o2279

TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA
No. 2-8, Dojimahama 2-chome
Kita-ku, Osaka-shi, Osaka-fu
J a p a n

Photoempfindliche Harzzusammensetzung.

26.03.82

3311312

3

- 2 -

Die Erfindung bezieht sich auf eine photoempfindliche Harzzusammensetzung. Insbesondere bezieht sie sich auf eine photoempfindliche Harzzusammensetzung, die ein Photopolymerisations-Initiatorsystem umfaßt, welche eine hohe Empfindlichkeit gegenüber UV-Strahlen aufweist und welche thermisch stabil ist.

Es ist bekannt, daß photoempfindliche Harzzusammensetzungen gewöhnlich eine photopolymerisierbare, äthylenisch ungesättigte Verbindung, ein Bindemittel und ein Photopolymerisations-Initiierungsmittel umfassen. Solche Zusammensetzungen werden zur Herstellung von Relief-Druckplatten, zur Reproduktion von Bildern etc. verwendet. Für diesen Anwendungszweck wird die Zusammensetzung als eine Schicht ausgebildet und wird durch einen positiven oder negativen Film oder eine Maske als Vorlage belichtet. Dies führt dazu, daß der Photopolymerisationsinitiator in der Zusammensetzung durch Licht aktiviert wird, wodurch die Additionspolymerisation der äthylenisch ungesättigten Verbindung initiiert wird.

Nach ausreichender Belichtung wird das erzeugte latente Bild mithilfe eines zweckmäßigen Verfahrens wie z. B. Auswaschen mit einem Lösungsmittel, selektives Entfernen, thermische Übertragung oder Anwendung eines Pigments in ein sichtbares Bild umgewandelt.

Als Photopolymerisationsinitiator für eine photoempfindliche Harzzusammensetzung, die eine photopolymerisierbare, äthylenisch ungesättigte Verbindung umfaßt, werden gewöhnlich verwendet: Benzoinalkyläther, Benzophenone etc. Jedoch wird die Polymerisationsinitiator-Wirksamkeit eines solchen Photopolymerisationsinitiators stark geschwächt durch den Einfluß von Sauerstoff, der in der Zusammensetzung gelöst ist sowie auch durch Sauerstoff in der Luft, der in die Zusammensetzung diffundiert. Aus diesem Grund besteht ein Bedarf nach einem hochempfindlichen Photopolymerisationsinitiator, der kaum durch Sauerstoff beeinflußt wird oder der eine sehr viel höhere Radikal-bildungs-Geschwindigkeit als die Radikal-abfang-Geschwindigkeit mit Sauerstoff besitzt.

- 3 -

Diese Anforderung ist insbesondere dann wichtig, wenn die Schicht einer photoempfindlichen Harzzusammensetzung relativ dünn ist, so daß der Einfluß durch Luft an der 5 Oberfläche groß ist, oder dann, wenn die Schicht einer photoempfindlichen Harzzusammensetzung eine relativ große Menge eines UV-Strahlen-absorbierenden Materials umfaßt (wie z. B. ein Pigment), so daß eine ausreichende Menge an UV-Strahlen nicht bis zum unteren Teil der Schicht vordringen 10 kann.

In der japanischen PA 37377/70 wird die Kombination von 2,4,5-Triphenylimidazolyldimer mit Leuko-Farbstoff beschrieben; in der japan. PA 38403/73 wird die Kombination von 15 2,4,5-Triphenylimidazolyldimer mit Michler's Keton beschrieben; diese genannten Kombinationen erfüllen diese Anforderung in einem gewissen Maße. Jedoch sind selbst 20 diese Photopolymerisationsinitiator-Systeme nicht ausreichend bei der Härtung einer Schicht einer phosphorempfindlichen Harzzusammensetzung mit geringer Dicke aber hohem Gehalt an 25 UV-absorbierendem Material wie z.B. einem Pigment, wirksam. Kürzlich ist die Kombination von 2-polycyclisches-Aryl-4,5 - diphenylimidazolyldimer mit einer heterozyklischen, organischen Mercaptanverbindung vorgeschlagen worden (japan. PA 34707/1979 - noch nicht geprüft -); diese Kombination bringt einiger- 25 maßen befriedigende Ergebnisse.

Daneben sollte eine photoempfindliche Harzzusammensetzung gute thermische Stabilität aufweisen. Ist die thermische 30 Stabilität der Zusammensetzung schlecht, erfolgt die Polymerisation durch Dunkelreaktion, so daß sich die Eigenschaften wie Empfindlichkeit im Laufe der Zeit selbst bei Zimmertemperatur verschlechtern. Bei Bestrahlung mit 35 aktivierendem Licht produziert ein Photopolymerisations-initiator Radikale, welche die Additionspolymerisation durch Kettenbildung initiieren. Die gleiche Reaktion wie oben kann auch durch Wärme in die Wege geleitet werden. Es ist daher sehr schwierig, einen Photopolymerisations-initiator zu finden, der sowohl hohe Empfindlichkeit als auch gute thermische Stabilität aufweist.

26.03.82

3211312

- 5 -

Als Ergebnis umfangreicher Studien bei der Suche nach einem Photopolymerisationsinitiatorsystem mit hoher Empfindlichkeit und guter Wärmestabilität wurde gefunden, daß die Kombination eines 2-polycyclischen-Aryl-4,5-diphenylimidazolyldimers mit einem bestimmten, spezifisch Radikale produzierenden Mittel diesen Anforderungen entspricht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung einer photoempfindlichen Harzzusammensetzung, welche umfaßt:

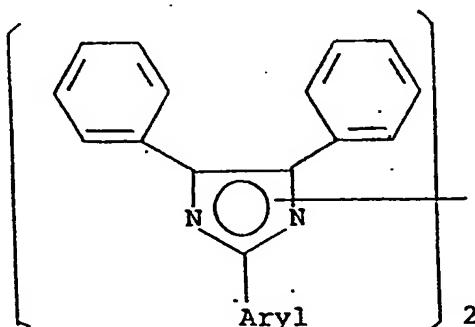
(1) eine äthylenisch ungesättigte Verbindung, die zur Bildung einer hochmolekularen Verbindung additionspolymerisiert werden kann, wobei die Additionspolymerisation auf der Basis von freien Radikalen und durch Kettenwachstum initiiert wird,

(2) ein 2-polycyclisches-Aryl-4,5-diphenylimidazolyldimer, worin die polycyclische Arylgruppe wenigstens zwei aneinander kondensierte Benzolringe umfaßt und

(3) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe: Dimedon, Indolessigsäure, N-Naphthylglycin, S-Niederalkylthioglycolsäure, 4,4'-Bis(di(nieder)alkylamino)benzyl, p-Di(nieder)alkylaminobenzoeester, Leukocrystalviolett, Indoxylsäure, Rhodanin, 7-Di(nieder)alkylaminocumarin und Diarylthioharnstoff und deren Derivate, wobei das Molverhältnis der Komponenten (2) und der Komponenten (3) zwischen 2 : 1 bis 1 : 5 beträgt.

Das 2-polycyclische Aryl-4,5-diphenylimidazolyldimer hat die folgende Formel:

35



worin Aryl einen kondensierten Ring aus wenigstens 2 Benzolringen bedeutet und worin Aryl und zwei Phenylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können.

5

Zur Verbesserung der Wärmestabilität ist Aryl vorzugsweise durch ein Halogenatom wie z. B. Fluor, Chlor oder Brom mindestens in der Ortho-Stellung substituiert.

Das Phenyl muß nicht unbedingt substituiert sein, wird

10 jedoch vorzugsweise durch C_1 - C_3 -Alkoxy und/oder Halogen (z. B. Fluor, Chlor, Brom) in der Meta-Stellung substituiert.

Spezifische Beispiele von 2-polycyclisches-Aryl-4,5-diphenylimidazolyldimeren sind 2-(1-Naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer, 2-(2-Naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer, 2-(9-Anthryl)-4,5-diphenylimidazolyldimer, 2-Pyrenyl-4,5-diphenylimidazolyldimer, 2-(9-Phenanthryl)-4,5-diphenylimidazolyldimer, 2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer, 2-(2-Brom-1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer, 2-(2-Fluor-1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer, 2-(1-Chlor-2-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer, 2-(2,4-Dichlor-1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer, 2-(1-Naphthyl)-4,5-di(*m*-methoxyphenyl)-imidazolyldimer, 2-(1-Chlor-2-naphthyl)-4,5-di(*m*-methoxyphenyl)-imidazolyldimer, 2-(1-Naphthyl)-4,5-di(*m*-chlorphenyl)imidazolyldimer, 2-(10-Chlor-9-phenanthryl)-4,5-diphenylimidazolyldimer etc.

Die Wirksamkeit des Polymerisationsinitiators und die thermische Stabilität variieren über einen weiten Bereich, 30 je nach Art der Substituenten in der 2-Stellung des Imidazolytringes, d. h. der Arylgruppe mit wenigstens zwei aneinander kondensierten Benzolringen, sowie je nach Art des Radikale-produzierenden Mittels. Jene Photopolymerisationsinitiatoren mit polycyclischen Arylgruppen haben eine wesentlich höhere Wirksamkeit und thermische Stabilität 35 als jene mit einer monocyclischen Arylgruppe ^{wenn} in Kombination mit dem bestimmten spezifischen, Radikale-produzierenden erfindungsgemäßen Mittel verwendet.

Das 2-polycyclisches-Aryl-4,5-diphenylimidazolyldimer kann

- 6 -

nach dem von Hayashi et al in Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 565 (1960) beschriebenen Verfahren hergestellt werden:
ein polycyclische Arylaldehyd und Benzil oder deren Derivate
5 werden in Anwesenheit einer Überschußmenge an Ammoniumacetat unter Rückfluß erhitzt, um 2-polycyclisches-Aryl-4,5-Diphenylimidazol zu erhalten. Diese Verbindung wird in einer äthanolischen Lösung von Kaliumhydroxid gelöst, danach wird unter Kühlen mit Eis Sauerstoff zugeführt,
10 während eine wässrige Lösung von Kaliumferricyanid tropfenweise zugegeben wird. Als polycyclischer Ausgangs-Arylaldehyd kann verwendet werden: 1-Naphthylaldehyd, 2-Naphthylaldehyd, 9-Anthrylaldehyd, Pyrenylaldehyd etc. Diese Stoffe können gegebenenfalls Substituenten aufweisen
15 wie z. B.: Niederalkyl, Niederalkoxy⁺ und Halogen an der Phenylgruppe und/oder an der polycyclischen Arylgruppe.

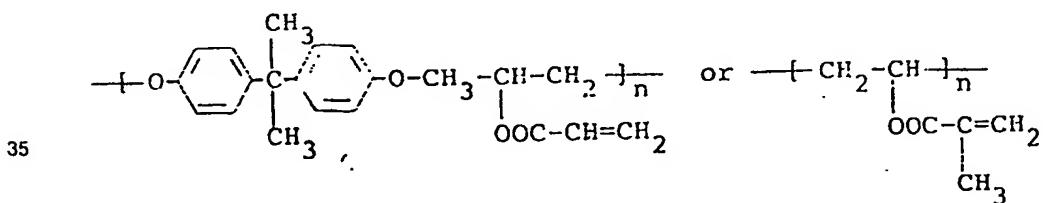
Als ein Radikale-produzierendes Mittel können z. B. verwendet werden: Amine, insbes. tertiäre Amine, Leuko-20 Farbstoffe, halogenisierte Kohlenwasserstoffe, N-Phenylglycin, Dimedon, Thioharnstoffe, etc. Unter den verschiedenen, Radikale-produzierenden Mitteln wurden als hervorragend geeignet gefunden: Dimedon, Indolessigsäure, N-Naphthylglycin, S-Niederalkylthioglycolsäure, 4,4'-Bis(di(nieder)alkylamino)benzyl, p-Di(nieder)alkylaminobenzoeester, Leukocrystall-violett, Indoxylsäure, Rhodanin, 7-Di(nieder)alkylaminocumarin und Diarylthioharnstoff und deren Derivate in kombinierter Verwendung mit dem 2-polycyclisches-Aryl-4,5-diphenylimidazolylidimer. Spezifische Beispiele von Radikale-produzierenden Mitteln sind: Dimedon, Rhodanin, N-Naphthylglycin, N-Naphthylglycinäthylester, 7-Dimethylamino-4-methylcumarin, 7-Diäthylamino-4-methylcumarin, 7-Dipropylamino-4-methylcumarin, Diphenylthioharnstoff, Di-m-chlorphenylthioharnstoff, Methyl-p-diäthylaminobenzoat, Äthyl-p-dimethylaminobenzoat, 35 Tri(p-diäthylamino-o-tolyl)methan, Tri(p-dimethylamino-o-tolyl)methan, p-Dimethylaminobenzilidenrhodamin, 1-Chlorindoxylsäure, 2-Chlorindoxylsäure, 4,4'-Bis(diäthylamino)benzyl, 5-Chlorindolessigsäure, Leukokristallviolett etc.

⁺) Unter "Niederalkyl" werden Alkylgruppen mit 1-6, insbes. 1-3 oder 4 Kohlenstoffatomen verstanden.

Das Molverhältnis von 2-polycyclisches-Aryl-4,5-Diphenylimidazolyldimer und dem Radikale-produzierenden Mittel beträgt gewöhnlich zwischen 2 : 1 bis 1 : 5. Beträgt das Molverhältnis mehr als 2 : 1, ist die Empfindlichkeit der Harzzusammensetzung verringert. Da die Verwendung eines Radikale-produzierenden Mittels in großem Überschuß nicht ökonomisch ist, beträgt die untere Grenze des Molverhältnisses vorzugsweise 1 : 5.

10 Die erfindungsgemäße photoempfindliche Harzzusammensetzung umfaßt zusätzlich zu dem Photopolymerisationsinitiatormittel eine äthylenisch ungesättigte Verbindung und gegebenenfalls ein Bindemittel.

15 Als äthylenisch ungesättigte Verbindung, dessen Polymerisation durch freie Radikale initiiert, wird, wobei eine hochmolekulare Verbindung durch Additionspolymerisation erhalten wird; seien beispielhaft genannt: Alkyl- oder Cycloalkylacrylate (z. B. Cyclohexylacrylat, Decylacrylat, Laurylacrylat),
20 Hydroxyalkylacrylate (z. B. 2-Hydroxyäthylenacrylat), Aminoalkylacrylate (z. B. N,N-Dimethylaminoäthylenacrylat), Alkoxyalkylacrylate (z. B. 2-Methoxyäthylenacrylat), Epoxyalkylacrylate (z. B. Glycidylacrylat), Halogenalkylacrylate (z. B. 2-Chloräthylenacrylat) polyfunktionelle Acrylate (z. B.
25 Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Triäthylenglycoldimethacrylat), etc.
Es können auch thermoplastische Polymere mit äthylenisch ungesättigten Gruppen an der Seitenkette z.B. mit der folgenden
30 Formel verwendet werden:



26.03.82

3211312

- e - 9

Das Bindemittel als gegebenenfalls zuzugebende Komponente dient der Regulierung der physikalischen Eigenschaften der photoempfindlichen Harzzusammensetzung; es können als Bindemittel verschiedene, lösliche Polymere verwendet werden.

Spezifische Beispiele von Bindemitteln sind solche, die in einem Lösungsmittel zusammen mit der äthylenisch ungesättigten Verbindung (unabhängig davon ob sie an die äthylenisch ungesättigten Verbindung gebunden oder nicht gebunden sind) bei Bestrahlung unlöslich werden, wie z. B.

10 Polyamide, Polyacrylester, Acrylsäure/Alkylacrylat-Mischpolymere, Methacrylsäure/Alkylmethacrylat-Mischpolymere, Polyvinylphenole, Polyvinylester, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyäthylenoxide, Gelatine, Zelluloseester, Zelluloseäther etc.

15 Geeignete Bindemittel sind Polymere mit einer Carboxylgruppe, einer Phenolgruppe oder einer Sulfonsäuregruppe oder mit einem Stickstoffatom, das mit einer Säure quaternisierbar ist. Die Polymere mit einer Carboxylgruppe, einer Phenolgruppe oder einer Sulfonsäuregruppe sind mit einer wässrigen alkalischen Lauge entwickelbar und können mit Wasser ausgewaschen oder fixiert werden. Die Polymere mit einem quaternisierbaren Stickstoffatom sind mit einer wässrigen sauren Lösung entwickelbar und können mit Wasser ausgewaschen oder fixiert werden.

20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995
1000
1005
1010
1015
1020
1025
1030
1035
1040
1045
1050
1055
1060
1065
1070
1075
1080
1085
1090
1095
1100
1105
1110
1115
1120
1125
1130
1135
1140
1145
1150
1155
1160
1165
1170
1175
1180
1185
1190
1195
1200
1205
1210
1215
1220
1225
1230
1235
1240
1245
1250
1255
1260
1265
1270
1275
1280
1285
1290
1295
1300
1305
1310
1315
1320
1325
1330
1335
1340
1345
1350
1355
1360
1365
1370
1375
1380
1385
1390
1395
1400
1405
1410
1415
1420
1425
1430
1435
1440
1445
1450
1455
1460
1465
1470
1475
1480
1485
1490
1495
1500
1505
1510
1515
1520
1525
1530
1535
1540
1545
1550
1555
1560
1565
1570
1575
1580
1585
1590
1595
1600
1605
1610
1615
1620
1625
1630
1635
1640
1645
1650
1655
1660
1665
1670
1675
1680
1685
1690
1695
1700
1705
1710
1715
1720
1725
1730
1735
1740
1745
1750
1755
1760
1765
1770
1775
1780
1785
1790
1795
1800
1805
1810
1815
1820
1825
1830
1835
1840
1845
1850
1855
1860
1865
1870
1875
1880
1885
1890
1895
1900
1905
1910
1915
1920
1925
1930
1935
1940
1945
1950
1955
1960
1965
1970
1975
1980
1985
1990
1995
2000
2005
2010
2015
2020
2025
2030
2035
2040
2045
2050
2055
2060
2065
2070
2075
2080
2085
2090
2095
2100
2105
2110
2115
2120
2125
2130
2135
2140
2145
2150
2155
2160
2165
2170
2175
2180
2185
2190
2195
2200
2205
2210
2215
2220
2225
2230
2235
2240
2245
2250
2255
2260
2265
2270
2275
2280
2285
2290
2295
2300
2305
2310
2315
2320
2325
2330
2335
2340
2345
2350
2355
2360
2365
2370
2375
2380
2385
2390
2395
2400
2405
2410
2415
2420
2425
2430
2435
2440
2445
2450
2455
2460
2465
2470
2475
2480
2485
2490
2495
2500
2505
2510
2515
2520
2525
2530
2535
2540
2545
2550
2555
2560
2565
2570
2575
2580
2585
2590
2595
2600
2605
2610
2615
2620
2625
2630
2635
2640
2645
2650
2655
2660
2665
2670
2675
2680
2685
2690
2695
2700
2705
2710
2715
2720
2725
2730
2735
2740
2745
2750
2755
2760
2765
2770
2775
2780
2785
2790
2795
2800
2805
2810
2815
2820
2825
2830
2835
2840
2845
2850
2855
2860
2865
2870
2875
2880
2885
2890
2895
2900
2905
2910
2915
2920
2925
2930
2935
2940
2945
2950
2955
2960
2965
2970
2975
2980
2985
2990
2995
3000
3005
3010
3015
3020
3025
3030
3035
3040
3045
3050
3055
3060
3065
3070
3075
3080
3085
3090
3095
3100
3105
3110
3115
3120
3125
3130
3135
3140
3145
3150
3155
3160
3165
3170
3175
3180
3185
3190
3195
3200
3205
3210
3215
3220
3225
3230
3235
3240
3245
3250
3255
3260
3265
3270
3275
3280
3285
3290
3295
3300
3305
3310
3315
3320
3325
3330
3335
3340
3345
3350
3355
3360
3365
3370
3375
3380
3385
3390
3395
3400
3405
3410
3415
3420
3425
3430
3435
3440
3445
3450
3455
3460
3465
3470
3475
3480
3485
3490
3495
3500
3505
3510
3515
3520
3525
3530
3535
3540
3545
3550
3555
3560
3565
3570
3575
3580
3585
3590
3595
3600
3605
3610
3615
3620
3625
3630
3635
3640
3645
3650
3655
3660
3665
3670
3675
3680
3685
3690
3695
3700
3705
3710
3715
3720
3725
3730
3735
3740
3745
3750
3755
3760
3765
3770
3775
3780
3785
3790
3795
3800
3805
3810
3815
3820
3825
3830
3835
3840
3845
3850
3855
3860
3865
3870
3875
3880
3885
3890
3895
3900
3905
3910
3915
3920
3925
3930
3935
3940
3945
3950
3955
3960
3965
3970
3975
3980
3985
3990
3995
4000
4005
4010
4015
4020
4025
4030
4035
4040
4045
4050
4055
4060
4065
4070
4075
4080
4085
4090
4095
4100
4105
4110
4115
4120
4125
4130
4135
4140
4145
4150
4155
4160
4165
4170
4175
4180
4185
4190
4195
4200
4205
4210
4215
4220
4225
4230
4235
4240
4245
4250
4255
4260
4265
4270
4275
4280
4285
4290
4295
4300
4305
4310
4315
4320
4325
4330
4335
4340
4345
4350
4355
4360
4365
4370
4375
4380
4385
4390
4395
4400
4405
4410
4415
4420
4425
4430
4435
4440
4445
4450
4455
4460
4465
4470
4475
4480
4485
4490
4495
4500
4505
4510
4515
4520
4525
4530
4535
4540
4545
4550
4555
4560
4565
4570
4575
4580
4585
4590
4595
4600
4605
4610
4615
4620
4625
4630
4635
4640
4645
4650
4655
4660
4665
4670
4675
4680
4685
4690
4695
4700
4705
4710
4715
4720
4725
4730
4735
4740
4745
4750
4755
4760
4765
4770
4775
4780
4785
4790
4795
4800
4805
4810
4815
4820
4825
4830
4835
4840
4845
4850
4855
4860
4865
4870
4875
4880
4885
4890
4895
4900
4905
4910
4915
4920
4925
4930
4935
4940
4945
4950
4955
4960
4965
4970
4975
4980
4985
4990
4995
5000
5005
5010
5015
5020
5025
5030
5035
5040
5045
5050
5055
5060
5065
5070
5075
5080
5085
5090
5095
5100
5105
5110
5115
5120
5125
5130
5135
5140
5145
5150
5155
5160
5165
5170
5175
5180
5185
5190
5195
5200
5205
5210
5215
5220
5225
5230
5235
5240
5245
5250
5255
5260
5265
5270
5275
5280
5285
5290
5295
5300
5305
5310
5315
5320
5325
5330
5335
5340
5345
5350
5355
5360
5365
5370
5375
5380
5385
5390
5395
5400
5405
5410
5415
5420
5425
5430
5435
5440
5445
5450
5455
5460
5465
5470
5475
5480
5485
5490
5495
5500
5505
5510
5515
5520
5525
5530
5535
5540
5545
5550
5555
5560
5565
5570
5575
5580
5585
5590
5595
5600
5605
5610
5615
5620
5625
5630
5635
5640
5645
5650
5655
5660
5665
5670
5675
5680
5685
5690
5695
5700
5705
5710
5715
5720
5725
5730
5735
5740
5745
5750
5755
5760
5765
5770
5775
5780
5785
5790
5795
5800
5805
5810
5815
5820
5825
5830
5835
5840
5845
5850
5855
5860
5865
5870
5875
5880
5885
5890
5895
5900
5905
5910
5915
5920
5925
5930
5935
5940
5945
5950
5955
5960
5965
5970
5975
5980
5985
5990
5995
6000
6005
6010
6015
6020
6025
6030
6035
6040
6045
6050
6055
6060
6065
6070
6075
6080
6085
6090
6095
6100
6105
6110
6115
6120
6125
6130
6135
6140
6145
6150
6155
6160
6165
6170
6175
6180
6185
6190
6195
6200
6205
6210
6215
6220
6225
6230
6235
6240
6245
6250
6255
6260
6265
6270
6275
6280
6285
6290
6295
6300
6305
6310
6315
6320
6325
6330
6335
6340
6345
6350
6355
6360
6365
6370
6375
6380
6385
6390
6395
6400
6405
6410
6415
6420
6425
6430
6435
6440
6445
6450
6455
6460
6465
6470
6475
6480
6485
6490
6495
6500
6505
6510
6515
6520
6525
6530
6535
6540
6545
6550
6555
6560
6565
6570
6575
6580
6585
6590
6595
6600
6605
6610
6615
6620
6625
6630
6635
6640
6645
6650
6655
6660
6665
6670
6675
6680
6685
6690
6695
6700
6705
6710
6715
6720
6725
6730
6735
6740
6745
6750
6755
6760
6765
6770
6775
6780
6785
6790
6795
6800
6805
6810
6815
6820
6825
6830
6835
6840
6845
6850
6855
6860
6865
6870
6875
6880
6885
6890
6895
6900
6905
6910
6915
6920
6925
6930
6935
6940
6945
6950
6955
6960
6965
6970
6975
6980
6985
6990
6995
7000
7005
7010
7015
7020
7025
7030
7035
7040
7045
7050
7055
7060
7065
7070
7075
7080
7085
7090
7095
7100
7105
7110
7115
7120
7125
7130
7135
7140
7145
7150
7155
7160
7165
7170
7175
7180
7185
7190
7195
7200
7205
7210
7215
7220
7225
7230
7235
7240
7245
7250
7255
7260
7265
7270
7275
7280
7285
7290
7295
7300
7305
7310
7315
7320
7325
7330
7335
7340
7345
7350
7355
7360
7365
7370
7375
7380
7385
7390
7395
7400
7405
7410
7415
7420
7425
7430
7435
7440
7445
7450
7455
7460
7465
7470
7475
7480
7485
7490
7495
7500
7505
7510
7515
7520
7525
7530
7535
7540
7545
7550
7555
7560
7565
7570
7575
7580
7585
7590
7595
7600
7605
7610
7615
7620
7625
7630
7635
7640
7645
7650
7655
7660
7665
7670
7675
7680
7685
7690
7695
7700
7705
7710
7715
7720
7725
7730
7735
7740
7745
7750
7755
7760
7765
7770
7775
7780
7785
7790
7795
7800
7805
7810
7815
7820
7825
7830
7835
7840
7845
7850
7855
7860
7865
7870
7875
7880
7885
7890
7895
7900
7905
7910
7915
7920
7925
7930
7935
7940
7945
7950
7955
7960
7965
7970
7975
7980
7985
7990
7995
8000
8005
8010
8015
8020
8025
8030
8035
8040
8045
8050
8055
8060
8065
8070
8075
8080
8085
8090
8095
8100
8105
8110
8115
8120
8125
8130
8135
8140
8145
8150
8155
8160
8165
8170
8175
8180
8185
8190
8195
8200
8205
8210
8215
8220
8225
8230
8235
8240
8245
8250
8255
8260
8265
8270
8275
8280
8285
8290
8295
8300
8305
8310
8315
8320
8325
8330
8335
8340
8345
8350
8355
8360
8365
8370
8375
8380
8385
8390
8395
8400
8405
8410
8415
8420
8425
8430
8435
8440
8445
8450
8455
8460
8465
8470
8475
8480
8485
8490
8495
8500
8505
8510
8515
8520
8525
8530
8535
8540
8545
8550
8555
8560
8565
8570
8575
8580
8585
8590
8595
8600
8605
8610
8615
8620
8625
8630
8635
8640
8645
8650
8655
8660
8665
8670
8675
8680
8685
8690
8695
8700
8705
8710
8715
8720
8725
8730
8735
8740
8745
8750
8755
8760
8765
8770
8775
8780
8785
8790
8795
8800
8805
8810
8815
8820
8825
8830
8835
8840
8845
8850
8855
8860
8865
8870
8875
8880
8885
8890
8895
8900
8905
8910
8915
8920
8925
8930
8935
8940
8945
8950
8955
8960
8965
8970
8975
8980
8985
8990
8995
9000
9005
9010
9015
9020
9025
9030
9035
9040
9045
9050
9055
9060
9065
9070
9075
9080
9085
9090
9095
9100
9105
9110
9115
9120
9125
9130
9135
9

die kombinierte Menge des 2-polycyclisches-Aryl-4,5-diphenyl-imidazolyldimers und des Radikale-produzierenden Mittels beträgt 0,3 bis 15 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht 5 der Zusammensetzung), die äthylenisch ungesättigte Verbindung beträgt 30 bis 80 Gew.-%, das Bindemittel 0 - 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 - 60 Gew.-%.

In die erfindungsgemäße photoempfindliche Harzzusammensetzung können gegebenenfalls verschiedene andere Additive zusätzlich eingearbeitet werden. Beispiele solcher Additive sind Ruß, Titanoxid, Metall- oder Metalloxidpulver, lichtabsorbierende Mittel wie Pigmente und Farbstoffe, verschiedene Energie-leitende Farbstoffe, Sauerstoffabfangmittel, Kettenübertragungspromotoren, Thermo-polymerisationsinhibitoren etc.

Diese Additive werden gewöhnlich in die erfindungsgemäße photoempfindliche Harzzusammensetzung in kleinen Mengen bis zu 3 % eingearbeitet. Werden Pigmente inkorporiert, beträgt deren Menge gewöhnlich zwischen 5 bis 75 % - bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung - wenn es um die Herstellung von durch UV-Strahlung härtbare Farben . . . oder Druckfarben oder um Zusammensetzungen zur Herstellung von Silber-freien Lithofilmen etc. geht. Zur Herstellung von bilderzeugenden Platten kann die photoempfindliche Harzzusammensetzung auf ein beliebiges Substrat aufgetragen werden, um eine Beschichtung zu bilden oder zu einer Folie geformt werden.

Bei Verwendung einer photopolymerisierbaren bilderzeugenden Platte wird die Platte durch einen geeigneten, ein Bild tragenden Film oder eine ein Bild tragende Maske belichtet und nachfolgend zur Erzeugung eines sichtbaren Bildes entwickelt. Wie bereits ausgeführt wurde, besitzt das erfindungsgemäße Photopolymerisations- Initiatorsystem eine hohe Empfindlichkeit, so daß das Härt(en) der bilderzeugenden Platte durch Belichten innerhalb eines kurzen Zeitraums erreicht werden kann. Weiterhin besitzt das

26.03.82

3211312

- 10 -

Photopolymerisations-Initiatorsystem eine gute thermische Stabilität. Dadurch verschlechtert sich die Leistung der bildzeugenden Platte nach Lagerung über einen Zeitraum von mehr als einem Jahr bei Zimmertemperatur kaum.

Die folgenden Beispiele zeigen praktische und bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung. Angaben von Prozenten und Teilen beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

Referenz-Beispiel 1

Herstellung von 2-(1-Naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer

15 Eine Lösung von Benzil (16,8 Teile), Naphthaldehyd (12,5 Teile) und Ammoniumacetat (48 Teile) in Eisessig (400 Teile) wurden 1,5 STunden unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde in kaltes Wasser gegeben, der Niederschlag durch Filtration gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das getrocknete Produkt (26 Teile) wurde 20 aus Äthanol umkristallisiert und man erhielt 2-(1-Naphthyl)-4,5-diphenylimidazol. Schmelzpunkt: 290 ° C.

25 Das wie oben erhaltene 2-(1-Naphthyl)-4,5-diphenylimidazol (4 Teile) wurde in einer Lösung von Kaliumhydroxid (48 Teile) in Äthanol (400 Teile) gelöst. Während die Lösung bei einer Temperatur zwischen 0 und 5° C gehalten wurde, wurde in diese Lösung Sauerstoffgas mit einer Geschwindigkeit von 400 Volumenteilen/Min. eingeführt, wobei 30 eine 1 %ige wässrige Kaliumferricyanidlösung (1800 Teile) innerhalb von 3 STunden tropfenweise unter Rühren zugegeben wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und die so gesammelte Substanz wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet 35 und aus Benzol umkristallisiert. Man erhielt 2-(1-Naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer. An der verbrauchten Menge an Hydrochinon unter UV-Bestrahlung wurde eine Reinheit von 79 % gemessen.

- 11 - 12

Referenz-Beispiel 2

Vergleich der Photopolymerisationsinitiator-Wirksamkeit zwischen 2-polycyclisches Aryl-4,5-diphenylimidazolyldimer und 2,4,5-Triphenylimidazolyldimer.

Es wurden die folgenden zwei Zusammensetzungen verwendet, die eine äthylenisch ungesättigte Verbindung und einen Photopolymerisationsinitiator enthielten. Es wurde deren Verhalten beim Mischen der genannten Monomeren mit dem Photopolymerisationsinitiator beobachtet:

Zusammensetzung A

Trimethylolpropantriacrylat	27,0 g
15 2-(1-Naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer	8,05 g
N-(1-Naphthyl)glycin	2,70 g

Zusammensetzung B

Trimethylolpropantriacrylat	27,0 g
20 2-(o-Chlorphenyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer	7,98 g
N-(1-Naphthyl)glycin	2,63 g

Bei der Zusammensetzung A brachte das Mischen eine rasche und unmittelbare Wärmeentwicklung unter Entwicklung von weißem Rauch hervor und die Polymerisation schritt bis zur Erstarrung fort.

Bei der Zusammensetzung B ergab das Mischen keine Veränderung, und es blieb der flüssige Zustand erhalten.

30 Beispiel 1

Zur Bestimmung der Wirksamkeit des Photopolymerisationsinitiator-Systems aus 2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer und Dimedon, Indolessigsäure, N-Naphthylglycin, S-n-Bu-35 tylthioglykolsäure, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzyl, p-Dialkylaminobenzoeester, Leukocrynta¹Violett oder Indoxylsäure, wobei diese Kombination insgesamt in einer Menge von 10 Teilen verwendet wird, wird das Initiatorsystem zu einer Mischung der folgenden Materialien hinzugefügt:

36.003.00

3211312

- 12 13

5	Methylmethacrylat/Methacrylsäure (Molverhältnis 70/30) Copolymer	54,2 Teile
	Ethylenglykoldiacetat	3,8 Teile
	Trimethylolpropantriacrylat	32,0 Teile
	Methanol	217,0 Teile
	Methylenchlorid	136,0 Teile

10 Nach einem ausreichenden Vermischen wird die erhaltene Mischung von einem transparenten Film aus Polyethylenterephthalat ⁺ einer Dicke von 125μ aufgebracht, wobei ein Überzug mit einer Dicke von 5μ nach dem Trocknen mit Heißluft erhalten wurde. Dann wurde eine 10-%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol (vollständig verseift, Polymerisationsgrad: 500) aufgetragen, um eine Überzugsschicht einer Dicke von 2μ herzustellen. Dadurch wurde eine klare Testprobe erhalten.

20 Auf eine derartig klare Testprobe wurde ein $21\sqrt{2}$ Stufenkeil (Graufilmeskala, hergestellt von Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.) als Negativfilm gelegt, worauf eine 1-minütige Belichtung mit einer Ultrahochdruck-Quecksilberlampe ("polymer printer 3000", hergestellt von Oak Seisakusho, 140 W/m^2) vorgenommen wurde. Die Testprobe wurde mit Wasser gewaschen und 10 Minuten in einer 4-%igen wässrigen Lösung von Natriumcarbamid bei 25°C eingetaucht, wonach sie wieder mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Die Stufenzahl, bei der die Belichtung und Entwicklung der $21\sqrt{2}$ Grauskala vollständig war, wurde zur Feststellung der Empfindlichkeit des Photopolymerisationsinitiator-Systems bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle I aufgeführt, und zwar wird die Empfindlichkeit des Photopolymerisationsinitiator-Systems durch die Stufenzahl der Grauskala bezeichnet, wobei ein größerer Wert eine höhere Empfindlichkeit angibt.

⁺) mit einer Überzugsschicht

- 15 - 14

TABELLE I

5	Proben Nr.	Photopolymerisationsinitiator- system	Mol-Ver- hältnis	Empfind- lichkeit (Stufen)
10	erfin- dungs- gemäß			
1	1	2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/Dimedon	1/1	16
2	2	2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/4,4'-Bis(dimethylamino)benzyl	1/1	15
3	3	2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/N-(1-Naphthyl)glycin	1/1	15
4	4	2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/S-n-Butylthioglycolsäure	1/1	15
5	5	2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/Indol-essigsäure	1/1	15
6	6	2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/Ethyl-p-diethylaminobenzoat	1/1	10
7	7	2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/Leuko-crystalviolett	1/1	10
8	8	2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/Indoxylsäure	1/1	15
30	Ver- gleichs- versuch			
9	9	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/Dimedon	1/1	11
10	10	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/4,4'-Bis(dimethylamino)benzyl	1/1	10
11	11	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/N-(1-Naphthyl)glycin	1/1	10

- 14 - 15

(Fortsetzung)

5 Proben Nr.	Photopolymerisationsinitiator- system	Mol-Ver- hältnis	Empfind- lichkeit (Stufen)
5 Ver- gleichs- versuch			
10 12	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5-diphenyl- imidazolyl-dimer/S-n-Butylthio- glycolsäure	1/1	10
10 13	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5-diphenyl- imidazolyl-dimer/ Indolessigsäure	1/1	10
15 14	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5-diphenyl- imidazolyl-dimer/Ethyl-p-diethyl- aminobenzoat	1/1	5
15 15	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5-diphenyl- imidazolyl-dimer/Leukocrystall- violett	1/1	5
20 16	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5-diphenyl- imidazolyl-dimer/Indoxylsäure	1/1	10
20 17	2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5- diphenylimidazolyl-dimer/2- Mercaptobenzoxazol	1/1	15-16
25 18	2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5- diphenylimidazolyl-dimer/2- Mercaptobenzimidazol	1/1	16
25 19	2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5- diphenylimidazolyl-dimer	-	0

In dieser Tabelle entsprechen die Beispiele 1 bis 8 der
30 vorliegenden Erfindung. In den Vergleichsversuchen 9 bis
16 wird das bekannte 2,4,5-Triphenylimidazolyl-dimer ver-
wendet, sie stellen also einen Vergleich mit dem Stand der
Technik dar. Aus den aufgeführten Ergebnissen ist ersicht-
lich, daß das erfindungsgemäße Photopolymerisationsinitia-
torsystem die Empfindlichkeit auf der Grauskala auf 3 bis
35 5 (durchschnittlich) erhöht. Auch die Beispiele 17 und 18
sind Vergleichsbeispiele und zeigen die Empfindlichkeit
der Kombination von 2-polycyclisches-Aryl-4,5-diphenyl-

imidazolyldimer mit einem heterocyclischen, organischen Mercatan, wie sie in der japanischen Patentanmeldung Nr. 34 707/1979 beschrieben sind. Das erfindungsgemäße Photopolymerisationsinitiatorsystem ist hinsichtlich der Empfindlichkeit mit dem in dieser Literaturstelle beschriebenen Photopolymerisationsinitiatorsystem vergleichbar. Das Beispiel 19, in dem kein radikalbildendes Mittel verwendet wird, zeigt, daß das 2-polycyclisches-Aryl-4,5-diphenylimidazolyldimer allein keinerlei Photopolymerisationsinitiatorwirkung zeigt.

Unter denselben experimentellen Bedingungen, wie sie oben angegeben sind, wird bei Verwendung von Benzoinäthyläther, welcher einen üblichen Photopolymerisationsinitiator darstellt, keine Stufe der Grauskala erreicht, wenn eine 1-minütige Belichtung durchgeführt wird, während man bei einer Belichtung von 5 Minuten die Stufe 5 erzielt. Bei Verwendung einer Kombination von Benzophenon mit Michler's Keton (Mol-Verhältnis 7:1), welche ebenfalls ein konventionelles Photopolymerisationsinitiatorsystem für Farben und Druckfarben darstellen, die Pigmente enthalten und durch UV-Strahlen härtbar sind, wird bei einer Belichtung von 5 Minuten auf der Skala der Wert 9 erreicht.

25

Beispiel 2

Es wird in gleicher Weise wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch verwendet man Photopolymerisationsinitiatorsysteme, welche in nachfolgender Tabelle II aufgeführt sind. Es wurde eine klare Testprobe hergestellt, mit welcher dann die Empfindlichkeit untersucht worden ist. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle II aufgeführt.

26.03.82

17

3211312

- 16 -

TABELLE II

Proben Nr.	Photopolymerisationsinitiator- system	Mol-Ver- hältnis	Empfind- lichkeit (Stufen)
20	2-(1-Naphthyl)-4,5-diphenyl-imidazolyl-dimer/Dimedon	1/1	16
21	2-(2-Fluor -1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/Dimedon	1/1	16
22	2-(2-Brom -1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/Dimedon	1/1	16
23	2-(2,4-Dibrom -1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/Dimedon	1/1	15-16
24	2-(2,4-Dichlor -1-naphthyl)-4,5-Diphenylimidazolyl-dimer/Dimedon	1/1	14
25	2-(1-Naphthyl)-4,5-di(m-chlor -phenyl)imidazolyl-dimer/Dimedon	1/1	16
26	2-(1-Naphthyl)-4,5-di(m-methoxy-phenyl)imidazolyl-dimer/Dimedon	1/1	15
27	2-(2-Naphthyl)-4,5-diphenyl-imidazolyl-dimer/Dimedon	1/1	14
28	2-(9-Phenanthryl)-4,5-diphenyl-imidazolyl-dimer/Dimedon	1/1	14
29	2-(9-Anthryl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/Dimedon	1/1	14

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß in den Beispielen 21 bis 24 (in denen die verwendeten Dimeren in der Naphthylgruppe substituiert sind) und in den Beispielen 28 und 29, (bei denen in den verwendeten Dimeren als polycyclisches Aryl eine andere Gruppe als Naphthyl verwendet worden ist), eine hohe Empfindlichkeit erhalten wird.

Beispiel 3

Zur Beurteilung der thermischen Stabilität des Photopolymerisationsinitiatorsystems werden klare Testproben, welche nach Beispiel 1 und 2 hergestellt worden sind, in einer Inkubator-Vorrichtung für eine Zeit von 1, 2 oder 3 Monaten bei 40°C gehalten, wonach die Empfindlichkeit bestimmt wurde. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle III aufgeführt.

10

TABELLE III

Proben Nr.	Empfindlichkeit (Stufe)			
	keine Wärmebe- handlung	nach einem Monat	nach zwei Monaten	nach drei Monaten
15	1	16	16	16
	2	15	15	15
	3	15	15	15
	4	15	15	15
	5	15	15	15
	6	10	10	10
	7	10	10	10
	8	15	15	15
20	9	11	11	11
	10	10	10	10
	11	10	10	10
	12	10	10	10
	13	10	10	10
	14	5	5	5
	15	5	5	5
	16	10	10	10
25	17	15-16	14	12
	18	16	14	12
30	20	16	14	13
	21	16	16	16
	22	16	16	16
	23	15-16	15-16	15-16
	24	14	15	14
	25	16	15	15
	26	15	15	14
	27	16	14	12
35	28	14	13	12
	29	14	13	11

Aus der obigen Tabelle ist ersichtlich, daß die Verminderung der Empfindlichkeit, welche durch Wärme hervorgerufen wird, bei den erfindungsgemäßen Proben (Probe Nr. 1 bis 8 und 20 bis 29) sehr gering ist, wobei die Wärmebeständigkeit des Photopolymerisationsinitiatorsystems aus 2-polycyclisch-Aryl-4,5-diphenylimidazolyldimer mit einem Halogensubstituenten in Orthostellung der polycyclischen Arylgruppe (Proben 1 bis 8 und 21 bis 24) besonders gut sind. Das Photopolymerisationsinitiatorsystem, welches die organische heterocyclische Mercaptanverbindung umfaßt (Probe Nr. 17 und 18) ist zwar sehr strahlungsempfindlich, aber gibt hinsichtlich der thermischen Beständigkeit schlechte Werte.

15 Beispiel 4

Auf einen biaxial gestreckten Film aus Polyäthylenterephthalat^{+) einer Dicke von 100 micron wird mit Hilfe einer Umkehrbeschichtungsvorrichtung die im folgenden genannte Zusammensetzung aufgetragen und eine photoempfindliche Schicht mit einer Dicke von 4 micron erhalten. Die optische Dichte der photoempfindlichen Schicht betrug im Durchschnitt 2,6 in einem Bereich von 350 bis 400 μm .}

	Teile
	45.0
25 Mischpolymer aus Methylmethacrylat/Methacrylsäure (Mol-Verhältnis 7:3)	45.0
Ruß (UV-Strahlen-Absorptionsmittel)	10.6
Trimethylolpropantriacrylat	36.0
Photopolymerisationsinitiator (wie in Tabelle 4 angegeben)	10.0
Hydrochinonmonomethyläther	0.03
30 Methanol	250.0
Methylenchlorid	67.0

Auf die photoempfindliche Schicht wird eine 10 %-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol (Versifungsgrad: 98 bis 99 Mol-%, Polymerisationsgrad: 500) aufgebracht und eine Schutzschicht mit einer Dicke von 2 micron hergestellt.

^{+) mit einer Überzugsschicht}

Auf den so erhaltenen Film wird ein $21\sqrt{2}$ Stufenkeil gelegt und mit einer Ultrahochdruck-Quecksilberlampe (polymer printer 3000, hergestellt von Oak Seisakusho, 140 W/m^2) belichtet. Die Schutzschicht wurde zunächst abgewaschen und der erhaltene Film in eine 2-%ige wässrige Lösung von Natriumcarbonat bei 25°C 6 Sekunden eingetaucht. Die Entwicklung wurde durch Reiben mit einem Schwamm in Wasser vorgenommen. Es wurde die optimale Belichtungszeit (d.h. die Belichtungszeit, die für eine Härtung von 6 Stufen auf dem Stufenkeil erforderlich war) bestimmt.

Zur Bestimmung der Wärmestabilität wurden die Proben in einer Inkubatorvorrichtung bei 40°C für einen, zwei oder drei Monate belassen. Danach wurde die Eintauchzeit, die zur vollständigen Entfernung der nicht bestrahlten photoempfindlichen Schicht unter Verwendung einer 2-%igen wässrigen Lösung von Natriumcarbonat bei 25°C und die optimale Bestimmungszeit bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind aus der nachfolgenden Tabelle IV ersichtlich.

25

30

35

Tabelle IV -

- 8c - 21

3211312

Proben-Nr.	Photopolymerisations-Initiator-System	Mol.-Gew.	Optimale Bestrahlungszeit (sec.)			Eintauchen in Alkali (sec.)		
			nicht wärme-behandelt	nach 1 Monat	nach 2 Monaten	nach 3 Monaten	nach 1 Monat	nach 2 Monaten
1	2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/Dimedon	1/1	7	7	7	6	7	7
3	2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/N-(1-Naphthyl)-glycin	1/1	8	8	8	6	7	7
9	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/Dimedon	1/1	55	55	55	55	6	7
11	2-(o-Chlor-phenyl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/N-(1-Naphthyl)-glycin	1/1	65	65	65	65	6	7
17	2-(2-Chlor-1-naphthyl)-4,5-diphenylimidazolyl-dimer/2-Mercaptobenzoxazol	1/1	7	14	28	35	6	7
30	Benzophenon /Michler's Ketone	5/1	60	60	70	80	6	7
31	Benzoin-ethyl-äther	-	240	500	1000	-	6	6
32	Benzyl-dimethyl-ketal	-	90	120	210	210	6	7

22

- 21 -

Aus der obigen Tabelle ist ersichtlich, daß unter Verwendung der Kombination von 2-(2-Chlor-1-naphtyl)-4,5-diphenylimidazolyldimer als 2-polycyclisches Aryl-4,5-diphenylimidazolyldimer und von dem erfindungsgemäß verwendeten Radikalfeldbildenden Mittel aufgrund der hohen Initiatorwirksamkeit nur eine außerordentlich kurze Bestrahlungszeit erforderlich ist.

10 Eine derartige Kombination ist insbesondere für einen Litho-Film ohne Silbersalze, welcher eine photoempfindliche Schicht mit hoher Konzentration eines UV-absorbierenden Mittels enthält, mit großem Erfolg verwendbar, da dabei ein Photopolymerisationsinitiator-System hoher Empfindlichkeit notwendig ist. Aufgrund der ausgezeichneten Stabilität der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzungen wird deren Leistung kaum verschlechtert, selbst wenn sie längere Zeit gelagert werden.

15 20 Der unter Verwendung des erfindungsgemäßen Photopolymerisationsinitiator-Systems hergestellte Litho-Film weist keine Löcher in dessen festen Teilen auf und zeigt eine gute Punkt-Reproduktion (150 1/2,45 cm 5-95 %). Eine Reduzierung (Verkleinerung) bis zu 15 % ist möglich.

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.